

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-125313**

(43)Date of publication of application : **11.05.2001**

(51)Int.Cl.

G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : **11-306789**

(71)Applicant : **KONICA CORP**

(22)Date of filing : **28.10.1999**

(72)Inventor : **HAYASHI KENJI
KAMIYAMA MIKIO**

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ITS MANUFACTURING METHOD AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner having a wide fixable temperature range and good fixability and less liable to deterioration in storage or in use and to provide a manufacturing method of the toner and an image forming method using the toner.

SOLUTION: When resin particles containing a crystalline polymer in an amorphous polymer are fused in an aqueous medium to obtain an electrostatic charge image developing toner, fine particles insoluble in the crystalline polymer, a monomer component constituting the crystalline polymer, the amorphous polymer and a monomer component constituting the amorphous polymer are incorporated into the toner by 0.1-10 mass% based on the amount of the crystalline polymer to obtain the objective electrostatic charge image developing toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(2)

1

(18) 日本国特許庁 (J P)		(12) 公開特許公報 (A)		(11) 特許公開番号	
				特開2001-125313	
				(P2001-125313A)	
				(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)	

(5) Int.Cl. ⁷	F I	チート ^(*) (参考)	
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/08	3 6 5	2 H 0 0 5
		3 6 8	
		3 8 1	
		3 2 1	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 17 頁)	
(21) 出願番号	特願平11-306789
(22) 出願日	平成11年10月28日 (1999.10.28)
(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号 林 健司 社内 神山 幹夫 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内 Fターム(参考) 2H05 A06 B03 B08 C04 C408 C807 C808 C813 E403 E408 E407 F801

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーとその製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 定着可能温度域が広く、定着性が良好で、保存時或いは使用時に劣化の少ない静電荷像現像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 無定形高分子に結晶性高分子を含有する樹脂粒子を水系媒体中で融着させて得られる静電荷像現像用トナーにおいて、結晶性高分子及び結晶性高分子を構成する単量体成分、無定形高分子及び無定形高分子を構成する単量体成分の何れにも不溶の微粒子を、結晶性高分子に対して0.1～1.0質量%含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無定形高分子に結晶性高分子を含有する樹脂粒子を水系媒体中で融着させて得られる静電荷像現像用トナーにおいて、結晶性高分子及び結晶性高分子を構成する単量体成分、無定形高分子及び無定形高分子を構成する単量体成分の何れにも不溶の微粒子を、結晶性高分子に対して0.1～1.0質量%含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記微粒子が金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、板状結晶構造物質及び液晶高分子から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記微粒子が結晶性高分子に対して0.5～1.0質量%含有されていることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 前記結晶性高分子の融点が60～130℃、数平均分子量が1,500～15,000、融点+20℃での溶解粘度が100dPa・s以下であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 前記微粒子を含有した結晶性高分子をラジカル重合性単量体に溶解し、この単量体を水系媒体中で乳化重合を行って得られた樹脂粒子を、水系媒体中で融着させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項6】 前記微粒子が金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、板状結晶構造物質及び液晶高分子から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項5記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】 前記微粒子を結晶性高分子に対して0.5～1.0質量%含有することを特徴とする請求項5記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項8】 前記結晶性高分子の融点が60～130℃、数平均分子量が1,500～15,000、融点+20℃での溶解粘度が100dPa・s以下であることを特徴とする請求項5、6又は7に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 少なくとも静電潜像保持体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、画像支持体上に転写した後に画像支持体を、固定配置された発熱体と内包した回転する画像形成方法において、該トナーが少なくとも無定形高分子に結晶性高分子を含有する樹脂粒子を水系媒体中で融着させて得られるトナーであり、且つ、結晶性高分子及び結晶性高分子を構成する単量体成分、無定形高分子及び無定形高分子を構成する単量体成分の何れにも不溶の微粒子を結晶性高分子に対して0.1～1.0質量%含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】 前記微粒子が金属酸化物、金属水酸化

2

物、金属塩、板状結晶構造物質及び液晶高分子から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項9記載の画像形成方法。

【請求項11】 前記微粒子を結晶性高分子に対して0.5～1.0質量%含有することを特徴とする請求項9記載の画像形成方法。

【請求項12】 前記結晶性高分子の融点が60～130℃、数平均分子量が1,500～15,000、融点+20℃での溶解粘度が100dPa・s以下であることを特徴とする請求項9、10又は11に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は静電荷像現像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の省エネルギー対応として、静電荷像現像用トナーの定着性を向上させることが種々検討されている。静電荷像現像用トナーの定着性を向上させるためには、当該静電荷像現像用トナーを構成する樹脂成分の溶解粘度を低くすることが好ましいが、樹脂成分の溶解粘度が低すぎると保存性が損なわれる傾向がある。このため、定着性と保存性の両立を図ることのできる静電荷像現像用トナーの開発が望まれている。

【0003】 静電荷像現像用トナー（以下、単にトナーということもある）の定着性を向上させる技術として、結晶性ポリエステル等の結晶性高分子と無定形高分子とをミクロドメイン化することが知られており、特開昭63-57855号公報、特開昭63-27856号公報等には、無定形ビニル重合体と結晶性ポリエステルとを化学的にグラフトあるいはブロック化した重合体を樹脂成分とする静電荷像現像用トナーが紹介されている。しかしながら、そのような技術によっても、結晶性ポリエステルを使用することによる低溶解粘度化を図ることが困難であり、定着性を向上させることには限界がある。

【0004】 静電荷像現像用トナーの定着性を向上させるためには、結晶性高分子を一定の割合でかつ均一に、しかもある程度のドメイン構造を保持しながら静電荷像現像用トナー粒子中に存在させることが必要である。

【0005】 しかしながら、このような状態（ドメイン構造）で結晶性高分子を静電荷像現像用トナー粒子中に存在させる方法は知られていない。例えば混練法によって結晶性高分子の導入を試みても、混練時の熱によって当該結晶性高分子が溶解してしまい、ドメイン構造を形成することはできず、結晶性高分子を導入することによる定着性の向上を図ることができない。

【0006】 一方上記問題点を解決する方法として、出願人は特願平11-216631号明細書に記載の方法を提案した。これは、結晶性高分子を無定形高分子に含

80

(3)

有した粒子を水系媒体中で熱により融着し、これを静電荷電現像用トナーとして用いる方法である。

【0007】これにより、融点の低い結晶性高分子を無定形高分子内に相分離状態で内包し、定着以前は、無定形高分子に内包された結晶性高分子は変化を起さず静電荷電現像用トナーの軟化点は無定形高分子のままである為安定であり、トナー定着時に結晶性高分子が低温で溶融し無定形高分子と相溶することによって静電荷電現像用トナー全体の軟化点を低下させ低温での定着を可能とするものである。

【0008】ところが結晶性高分子は、重合時及び樹脂粒子を熱融着させる会合反応によって熱を受けることにより、元々の結晶構造が変質し、新たな結晶構造を一部又は全部が採り、示差熱重量分析において吸熱ピークが出現し結果として結晶性高分子の融点を低下させ、静電荷電現像用トナーとしての軟化点を低下させる為、オフセットあるいは複写機内等での静電荷電現像用トナーの熱融着を起こしトナーの劣化を起こしやすいとという問題点を有していることがわかった。

【0009】
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、定着可能温度域が広く、定着性が良好で、保存時或いは使用時に劣化の少ない静電荷電現像用トナーとその製造方法及びそれをを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0010】
【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記得るの如くにより達成される。

【0011】(1) 無定形高分子に結晶性高分子を含む有する樹脂粒子を水系媒体中で融着させて得られる静電荷電現像用トナーにおいて、結晶性高分子及び結晶性高分子を構成する単量体成分、無定形高分子及び無定形高分子を構成する単量体成分の何れにも不溶の微粒子を、結晶性高分子に対して0.1～1.0質量%含有することと特徴とする静電荷電現像用トナー。

【0012】(2) 前記微粒子が金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、板状結晶構造物質及び液晶高分子から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする(1)記載の静電荷電現像用トナー。

【0013】(3) 前記微粒子が結晶性高分子に対して0.5～1.0質量%含有されていることを特徴とする(1)記載の静電荷電現像用トナー。

【0014】(4) 前記結晶性高分子の融点が60～130℃、数平均分子量が1,500～15,000、融点+20℃での溶解粘度が100dPa・s以下であることを特徴とする(1)又は(3)に記載の静電荷電現像用トナー。

【0015】(5) 前記微粒子を含有した結晶性高分子をラジカル重合性単量体に溶解し、この単量体を水系媒体中で乳乳化重合を行って得られた樹脂粒子を、水系媒体中で融着させることを特徴とする静電荷電現像用トナ

4

一の製造方法。

【0016】(6) 前記微粒子が金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、板状結晶構造物質及び液晶高分子から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする(5)記載の静電荷電現像用トナーの製造方法。

【0017】(7) 前記微粒子を結晶性高分子に対して0.5～1.0質量%含有させることを特徴とする(5)記載の静電荷電現像用トナーの製造方法。

【0018】(8) 前記結晶性高分子の融点が60～130℃、数平均分子量が1,500～15,000、融点+20℃での溶解粘度が100dPa・s以下であることを特徴とする(5)記載の静電荷電現像用トナーの製造方法。

【0019】(9) 少なくとも静電潜像保持体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、画像支持体上に転写した後に画像支持体を、固定配置された発熱体を内包した回転する加熱部材と加圧部材の間を通過させることにより画像を定着する画像形成方法において、該トナーが少なくとも無定形高分子に結晶性高分子を含有する樹脂粒子を水系媒体中で融着させて得られるトナーであり、且つ、結晶性高分子及び結晶性高分子を構成する単量体成分、無定形高分子及び無定形高分子を構成する単量体成分の何れにも不溶の微粒子を結晶性高分子に対して0.1～1.0質量%含有することを特徴とする画像形成方法。

【0020】(10) 前記微粒子が金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、板状結晶構造物質及び液晶高分子から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする(9)記載の画像形成方法。

【0021】(11) 前記微粒子を結晶性高分子に対して0.5～1.0質量%含有させることを特徴とする(9)記載の画像形成方法。

【0022】(12) 前記結晶性高分子の融点が60～130℃、数平均分子量が1,500～15,000、融点+20℃での溶解粘度が100dPa・s以下であることを特徴とする(9)記載の画像形成方法。

【0023】即ち、本発明者らは、結晶性高分子による定着性の向上効果をトナー中で充分發揮させるために鋭意検討した結果、特定の製造方法を用いて結晶性高分子を導入して得られるトナーが、その効果を最大限に發揮することができるところを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

【0024】尚、上記において「高分子」とは「高分子化合物」のことを略して、その様に呼称している(以下も同様)。

【0025】本発明では、あらかじめ樹脂粒子中に結晶性高分子及び結晶性高分子を構成する単量体成分、無定形高分子及び無定形高分子を構成する単量体成分の何れにも不溶の微粒子を含有させることにより、結晶性高分子が重合及び樹脂粒子を熱融着させる会合工程によって

5

加熱を受けることで、元々の結晶構造が変化し、新たな結晶構造を一部又は全部が採り、示差熱重量分析において低温側に吸熱ピークが出現することを防止し、定着可能温度域が広く、定着性が良好で劣化の少ないトナーを提供する。

【0026】本発明の製造方法は、微粒子を混合含有した結晶性高分子をラジカル重合性単量体に溶解し、この単量体を水系媒体中で乳乳化重合を行い得た樹脂粒子を水系媒体中で融着させる方法である。

【0027】
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0028】(トナーの製造方法) 本発明のトナーは、水系媒体中で樹脂粒子を融着させることにより製造することができる。

【0029】水系媒体中で樹脂粒子を融着させる方法として、例えば特開昭63-186253号公報、同63-282749号公報、特開平7-146583号公報等に記載されている方法を挙げることができる。また、特に好ましい融着法として水系媒体中で樹脂粒子を塩析／融着させる方法が特に好ましい。

【0030】本発明において、「塩析／融着」とは、塩析(粒子の凝集)と融着(粒子間の界面消失)とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度(T_g)以上の温度条件下において粒子(樹脂粒子、着色剤粒子等)を凝集させる必要がある。

【0031】本発明のトナーを得るために使用される樹脂粒子の質量平均粒径は50～500nmが好ましい。かかる樹脂粒子は、乳乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法等のいずれの重合法によって得られるものであってもよいが、乳乳化重合法により得られる樹脂粒子が好ましい。

【0032】次に結晶性高分子及び結晶性高分子を構成する単量体成分、無定形高分子及び無定形高分子を構成する単量体成分の何れにも不溶の微粒子の例としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩、板状結晶構造物質及び液晶高分子と称される物質から選択される。

【0033】ちなみに、金属塩としては硫酸カルシウム、炭酸カルシウム等があり、板状結晶化合物としては、単斜晶系であり板状のタルク、マイカ、カオリン又はクロキソ安息毒酸を原料とした主鎖型液晶ポリエステルがあり、商品名ではエコーノール(住友化学社製)、ベクトラ(ヘキスト・セラニーズ社製)、X7G(イーストマン・コダック社製)等が挙げられる。

【0034】この他、微粒子を構成する材料としては特に限定されるものではないが、無機微粒子としては、各種無機酸化物、無機水酸化物、鹽化物、ホウ化物等が好

(4)

適に使用される。具体的には例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化タンタル、酸化スズ、酸化テルル、酸化マンガン、酸化ホウ素、酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等があげられる。

【0035】本発明で使用される樹脂などに対して不溶の微粒子としては、数平均一次粒子径が10～100nmのものが好ましく使用できる。この数平均一次粒子径は透過型電子顕微鏡観察によって観察し、画像解析によって測定されたものを示す。

【0036】本発明に係る微粒子の添加方法においては、(1)結晶性高分子を合成時に添加する方法、

(2)結晶性高分子を融点以上の温度で融解状態とし添加する方法、(3)結晶性高分子を含有する無定形高分子を合成する際に、無定形高分子の原料であるラジカル重合性単量体に結晶性高分子を溶解した後に添加し、重合反応を行う方法、等が挙げられる。容易という意味では(2)または(3)の方法が好ましい。

【0037】さらに、上記無機微粒子は疎水化処理を施されたものでもよい。疎水化処理を行う場合には、各種チタンカップリング剤、シランカップリング剤等のいわゆるカップリング剤やシリコンオイル等によって疎水化処理することが好ましく、さらに、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩によって疎水化処理することも好ましく使用される。

【0038】具体的な表面処理剤として下記のものも好適に使用することができる。チタンカップリング剤として、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリデシルペンゼンスルフォニルチタネート、ビス(ジオクチルバシロフオスフェニール)オキソセテートチタネートなどがある。さらに、シランカップリング剤としては、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメチルシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメチルシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメチルシラン、N-β-(N-ニルペンジルアミノ)エチル) γ-アミノプロピルトリメチルシラン、ヘキサメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ブチルトリメチルシラン、イソブチルトリメチルシラン、ヘキシルトリメチルシラン、オクチルトリメチルシラン、デシルトリメチルシラン、ドデシルトリメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、o-メチルフェニルトリメチルシラン、p-メチルフェニルトリメチルシランなどがあげられる。また、脂肪酸及びその金属塩としては、ウンデ

【0067】(1) ラジカル重合性単量体
ラジカル重合性単量体成分としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0068】具体的には、芳香族系ビニル系樹脂、（メ
タ）アクリル酸エステル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、
ビニルアルコール系樹脂、モノオレフィン系樹脂、ジ
オレフィン系樹脂、ハロゲン化オレフィン系樹脂、
炭素部を用いることができる。

【0069】芳香族系ニル出量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -クロロスチレン、 p -エチルスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p - n -ヘキシルスチレン、 p - n -オクチルスチレン、 p - n -ノニルスチレン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系出量体およびその誘導体が挙げられる。

[illegible]

【0071】ビニルエステル系単体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ペンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0072】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフエニルエーテル等が挙げられる。

【0073】モノオレフィン系単体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が遊ばれる。

【0074】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0075】ハロゲン化オレフィン系重合体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0076】(2) 如圖 41

架腐剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架腐剤を添加しても良い。ラジカル重合性架腐剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン

ジビニエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0077】(3) 酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体

酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アミン、ウラム塩のアミン系の化合物を用いることができる。

【0078】酸性基を有するテジカル重合性半量体としては、カルボン酸基含有半量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。

【0079】スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホンコハク酸、アリルスルホンコハク酸オクチル等が挙げられる。

【0080】これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の塩造であってもよい。

【0081】塩基性を有するラジカル重合性単量体と

エチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-フェニルアミンモノエチルアクリレート、トリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、N-ペンチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、ニhilピリジン、ニhilピロリドン、ニhil-N-エチルピリメチルアクリルアミド、ニhil-N-エチルピリメチルアクリルアミド、ニhil-N-エチルピリメチルアクリルアミド、N、N-ジアルキルエチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアルキルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0082】本発明に用いられるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が塩酸全体の0.1～1.5質量%使用することが好しく、ラジカル重合性架橋剤はその特性によることが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1～1.0質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0083】〔連鎖移動剤〕無定形高分子の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。

【0084】連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカ

ブタン、tert-ブチルメルカプタン等のメルカプタン、およびスチレンダイマー等が使用される。

【0085】〔重合開始剤〕本発明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4, 4'-アゾビス-4-シアノ

吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 塩等)、パーオキシド化合物等が挙げられる。

【0086】更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0087】重合温度は、重合開始剤の最低ジアルキル生
成温度以上であればどの温度を選択しても良いが、例え
ば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常圧閉閉
の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビ
ン）酸等の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ
以上の温度で重合する事も可能である。

【0088】本発明においては、上記のラジカル重合性単量体に結晶性高分子を溶解させて、結晶性高分子のラジカル重合性単量体溶液を調製し、これを、後述する界面活性剤等の分散剤を用いて水中に乳化または懸濁させ、その後、重合反応をさせることが好ましい。かかる重合反応の具体的方法については後述する。

【0089】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単体を含有する組成物に、界面活性剤を使用することによって乳化重合を行うことができる。この際に使用するものは、界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性・非イオン性界面活性剤を好適なものとして挙げることができる。

【0090】イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールスルホン酸ナトリウム、3，3'-ジアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、3，3'-ジアルキルベンゼンチオールスルホン酸ナトリウム、4，4'-ジアゾベンゼンビスアミンノール-8-ジナフトフェニル尿素-4，4'-ジアゾベンゼンビスアミンノール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-2-スルホン酸ナトリウム、2，5，5'-トリタマチールトリフェニルメタネン-4，4'-ジアゾベンゼン-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、トリタラジシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタシル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等）が挙げられる。

【0091】また、ノニオン性界面活性剤も使用するこ
とができる。具体的には、ポリエチレンオキササイド、ポリ
プロピレンオキササイド、ポリブレンオキササイドと

ポリエチレンオキササイドの組み合わせ、ポリエチレン
ニコールと高飽脂防蝕とのエステル、アルキルフェニ
ルポリエチレンオキササイド、高飽脂防蝕とポリエチレン
グリコールのエステル、高飽脂防蝕とポリプロピレン
キサライドのエステル、ソルビタンエステル等をあげる
とができる。

【００９２】本発明において、これらは主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

【0093】（結晶性高分子と無定形高分子との含有割合）樹脂粒子中における結晶性高分子と無定形高分子との含有割合としては、無定形高分子100質量部に対して、結晶性高分子が1〜200質量部であることが好ましく、更に好ましくは2〜100質量部、特に好ましくは3〜50質量部とされる。結晶性高分子の割合が過小である場合には、得られるトナーが十分な定着性を有するものとならない可能性がある。一方、この割合が過大である場合には、過剰な結晶性高分子の存在による過度な溶融が進み、溶融粘度の低下が起こるためにオフセットが発生し易くなる問題がある。

【0094】(着色剤) 本発明のトナーを構成する着色剤としては無機顔料、有機顔料を挙げることができる。

【0095】無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に列示する。

【0096】黒色の顔料としては、例えば、フエーネスブラック、チンネルブラック、アセチレンブラック、サマルブラック、ランブラック等のカーボンブラック、更にはマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0097】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2〜20質量%であり、好ましくは3〜15質量%が選択される。

【0098】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトやフエライトを添加することができる。この場合には所定の磁性特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0099】有機顔料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料を以下に例示する。

【0100】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、
C. 1. ビグメントレッド2, C. 1. ビグメントレッド3, C. 1. ビグメントレッド5, C. 1. ビグメントレッド6, C. 1. ビグメントレッド7, C. 1. ビグメントレッド15, C. 1. ビグメントレッド16, C. 1. ビグメントレッド48:1, C. 1. ビグメントレッド53:1, C. 1. ビグメントレッド57:1, C. 1. ビグメントレッド122, C. 1. ビグメントレッド123, C. 1. ビグメントレッド139, C. 1. ビグメントレッド144, C. 1. ビグメントレッド149, C. 1. ビグメントレッド166, C.

(10)

18

することにより、表面改質剤で処理された着色剤（顔料）が得られる。

【0127】好ましい融着方法である塩析／融着法は、樹脂粒子と着色剤微粒子とが存在している水中に、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界濃度以上の濃度として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加し、樹脂粒子のガラス転移温度を實質的に下げることと融着を効果的に行う手法を採用してもよい。

【0128】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げられる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、炭酸塩、硫酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0129】さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等があげられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノールが好ましく、特に、2-ブタノールが好ましい。

【0130】本発明の融着を塩析／融着で行う場合、塩析剤を添加した後に放置する時間をできるだけ短くすることが好ましい。この理由として明確ではないが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動したりする問題が発生する。また、塩析剤を添加する温度としては少なくとも樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが必要である。この理由としては、塩析剤を添加する温度が樹脂粒子のガラス転移温度以上であると樹脂粒子の塩析／融着は遅やかに進行するもの

の、粒径の制御を行うことが困難で、大粒径の粒子が発生したりする問題が発生する。この添加温度の範囲としては樹脂のガラス転移温度以下であればよいが、一般的には5〜55℃、好ましくは10〜45℃である。

【0131】また、本発明では、塩析剤を樹脂粒子のガラス転移温度以下で加え、その後には逆やかに昇し、樹脂粒子のガラス転移温度以上に加熱する方法を使用することが好ましい。この昇温までの時間としては1時間未満が好ましい。さらに、昇温を速やかに行う必要があるが、昇温速度としては、0.25℃/min以上が好ましい。上限としては特に明確ではないが、あまりに急に温度を上げると塩析が急激に進行するため、粒径制御がやりにくいという問題があり、5℃/min以下が好ましい。

17

進行させる。なお、前記溶液中に油性重合開始剤が含まれていてもよい。このような重合工程においては、機械的エネルギーを付与して強制的に乳化（液滴の形成）処理が必要となる。かかる機械的エネルギーの付与手段としては、ホモミキサー、超音波、マントンゴリーなどの強い攪拌または超音波振動エネルギーの付与手段を挙げることができる。

【0119】この重合工程により、結晶性高分子と無定形高分子とを含有する樹脂粒子が得られる。かかる樹脂粒子は、着色された粒子であってよく、着色されている粒子であってよい。着色された樹脂粒子は、着色剤を含有する単量体組成物を重合処理することにより得られる。

【0120】また、着色されていない樹脂粒子を使用する場合には、後述する融着工程において、樹脂粒子の分散液に、着色剤粒子の分散液を添加し、樹脂粒子と着色剤粒子とを融着させることでトナー粒子とすることができ

【0121】（融着工程）前記融着工程における融着の方法としては、重合工程により得られた樹脂粒子（着色または非着色の樹脂粒子）を用いた塩析／融着法が好ましい。

【0122】また、当該融着工程においては、樹脂粒子や着色剤粒子とともに、離型剤粒子や荷電制御剤などの内添剤粒子なども融着させることができる。

【0123】前記融着工程における「水系媒体」とは、主成分（50質量%以上）が水からなるものをいう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのような、アルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0124】着色剤粒子は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調整することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度（CMC）以上にした状態で行われる。

【0125】着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴリーや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー、ダツツマンミルやダイヤモンドミル等の媒体型分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができる。

【0126】なお、着色剤（粒子）は表面改質されてよい。着色剤の表面改質法は、溶液中に着色剤を分散させ、その分子濃液中に表面改質剤を添加し、この系を昇温することにより反応させる。反応終了後、着色剤を濾別し、同一の溶液中で洗浄工程を繰り返した後、乾燥

16

【0108】アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0109】また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10〜200nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、ステレンやメチルメタクリレートなどの単体重合体やこれらの共重合体を使用することができる。

【0110】増粘剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リン酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0111】これら外添剤の添加量は、トナーに対して0.1〜5質量%程度が好ましい。

【0112】（トナーの製造工程）本発明の製造方法の代表的な一例としては、下記のごとくである。

【0113】（1）結晶性高分子をラジカル重合性単量体に溶解する溶解工程、（2）樹脂粒子の分散液を調製するための重合工程、（3）水系媒体中で樹脂粒子を融着させてトナー粒子（会合粒子）を得る融着工程、（4）トナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程、（5）洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程から構成され、（6）さらに乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程が含まれていてもよい。

【0114】以下、各工程について説明する。

【0115】本発明に係わる微粒子の添加方法においては、（1）結晶性高分子を合成時に添加する方法、（2）結晶性高分子を融点以上の温度で融解状態と添加する方法、（3）結晶性高分子を含有する無定形高分子を合成する際に、無定形高分子の原料であるラジカル重合性単量体に結晶性高分子を溶解した後に添加し、重合反応を行う方法、等が挙げられることはすすで述べた。

【0116】（溶解工程）この工程は、ラジカル重合性単量体に結晶性高分子を溶解させて、結晶性高分子のラジカル重合性単量体溶液を調整する工程である。

【0117】結晶性高分子の使用割合は、ラジカル重合性単量体100質量部に対して、1〜200質量部であることが好ましく、更に好ましくは2〜100質量部、特に好ましくは3〜50質量部とされる。

【0118】（重合工程）この重合工程の好適な一例においては、水系媒体（界面活性剤およびラジカル重合開始剤の水溶液）中に、前記結晶性高分子のラジカル重合性単量体溶液の液滴を形成させ、前記ラジカル重合開始剤からのラジカルにより当該液滴中において重合反応を

15

1. ビグメントレッド177、C. I. ビグメントレッド178、C. I. ビグメントレッド222等が挙げられる。

【0101】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ビグメントオレンジ31、C. I. ビグメントオレンジ43、C. I. ビグメントイエロー12、C. I. ビグメントイエロー13、C. I. ビグメントイエロー14、C. I. ビグメントイエロー15、C. I. ビグメントイエロー17、C. I. ビグメントイエロー93、C. I. ビグメントイエロー94、C. I. ビグメントイエロー138等が挙げられる。

【0102】グリートまたはシアンの顔料としては、C. I. ビグメントブルー15、C. I. ビグメントブルー15:3、C. I. ビグメントブルー16、C. I. ビグメントブルー60、C. I. ビグメントグリーン7等が挙げられる。

【0103】これらの有機顔料は所望に応じて単独または複数を選択使用することが可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2〜20質量%であり、好ましくは3〜15質量%が選択される。

【0104】着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にシランカップリング剤、チタニウムカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0105】（外添剤）本発明のトナーには、流動性、帯電性の改良およびクリニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び清剤を使用することができ

【0106】無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的に、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キヤボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0107】チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-806、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300S1、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

(11)

19

【0132】（濾過・洗浄工程）この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0133】ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、スピンデュー等を用いて行う減圧濾過法、フィルタープレス等を用いて行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0134】（乾燥工程）この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0135】この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを備えることができ、静電静電乾燥機、移動式固定乾燥機、流動乾燥乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0136】乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0137】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、強い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ベンジェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができ。

【0138】（外添剤の添加工程）この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。

【0139】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュレーミキサー、ベンジェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0140】トナーは、着色剤、離型剤以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は樹脂粒子を重合する段階でその分散液を添加する方法、前述の塩析/融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができ。好ましい方法としては、前述の樹脂粒子を重合する段階で荷電制御剤粒子及び/又は離型剤粒子を分散液の状態で添加する方法及び前述の塩析/融着工程で樹脂粒子及び着色剤粒子と同時に荷電制御剤粒子及び/又は離型剤粒子を分散液の状態で添加し、塩析/融着させる方法が挙げられる。

【0141】尚、離型剤としては、種々の公知のもの、且つ水中に分散することができるものを使用することが好ましい。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックスや、これらの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪防蝕剤スミッドなどのアミド系ワックスなどをあげる

20

ことができる。これらは離型剤粒子として加えられ、樹脂や着色剤と共に塩析/融着させることができる。

【0142】荷電制御剤も同様に種々の公知のもの、且つ水中に分散することができ、使用するもの、例えば、具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシ化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アノ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0143】これら離型剤や荷電制御剤の粒子は、分散した状態で数平均一次粒子径が10〜500nm程度とすることが好ましい。

【0144】（トナーの粒径）本発明のトナーの体積平均粒径は3〜9μmであることが好ましく、更に好ましくは4〜8μmとされる。

【0145】ここで、トナーの体積平均粒径は、コールターカウンタータA-II、コルターマルチサイザー、SLAD1100（島津製作所社製、レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定された値である。コールターカウンタータA-IIおよびコールターマルチサイザーではアパーチャー径＝100μmのアパーチャーを用いて2.0〜40μmの範囲における粒径分布を用いて測定された値を示す。

【0146】（現像剤）本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよいが、好ましくは二成分現像剤としてである。

【0147】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤として前記トナーをそのまま用いる方法もあるが、通常はトナー粒子中に0.1〜5μm程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤として用いる。その含有方法としては、着色剤と同様に非球形粒子中に含有させるのが普通である。

【0148】又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15〜100μm、より好ましくは25〜60μmのものが多い。

【0149】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザー回折式粒径分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMP ATEC）社製）により測定することができ。

【0150】キャリアにより測定することができ、覆られているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂

(12)

21

分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0151】（画像形成方法）次に、本発明の画像形成方法について説明する。

【0152】図1に、本発明の一実施形態例を示した画像形成装置の構成断面図を示す。4は静電潜像保持体である感光体であり、アルミニウム製のドラム基体の外周面に感光体層である有機光導電体（OPC）を形成してなるもので、矢印方向に所定の速度で回転する。本実施形態例において、感光体4は外径60mmである。

【0153】図1において、図示しない原稿読み取り装置にて読み取った情報に基づき、半導体レーザー光源1から発光がせられる。これをポリゴンミラー2により、図1の紙面と垂直方向に振り分け、画像の歪みを補正するfθレンズ3を介して、感光体面上に照射され静電潜像を作る。感光体は、あらかじめ帯電器5により一極帯電され、像露光のタイミングにあわせて時計方向に回転を開始している。

【0154】感光体面上の静電潜像は、現像器6により現像され、形成された現像像はタイミングを合わせて搬送されてきた画像支持体8に転写器7の作用により転写される。さらに感光体4と画像支持体8は分離器（分離極）9により分離されるが、トナー現像像は画像支持体8に転写保持されて、定着器10へと導かれ定着される。

【0155】感光体面に残留した未転写のトナー等は、クリーニングブレード方式のクリーニング器11にて消掃され、帯電前露光（PCL）12にて残留電荷を除き、次の画像形成のため再び帯電器5により、一極帯電される。

【0156】尚、画像支持体は代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、OHP用のPETベース等も無論含まれる。

【0157】又、クリーニングブレード13は、厚さ1〜30mm程度のゴム状弾性体を用い、材質としてはウレタンゴムが最もよく用いられる。これは感光体に圧接して用いられるため熱を伝え易く、画像形成動作を行っていない時には感光体から離しておくのが望ましい。

【0158】近年、感光体上に静電潜像を形成し、この潜像を現像して可視画像を得る電子写真等の分野において、画質の改善、変換、編集等が容易で高品質の画像形成が可能なデジタル方式を採用した画像形成方法の研究開発が盛んになされている。

【0159】この画像形成方法及び装置に採用されるコンピュータまたは複写原稿からのデジタル画像信号により光変調する走査光学系として、①レーザー光学系に音響光変調器を介させ、当該音響光変調器により光変

22

調する装置、②半導体レーザーを用い、レーザー強度を直接変調する装置があり、これらの走査光学系から一極に帯電した感光体上にスポット露光してドット状の画像を形成する。

【0160】前述の走査光学系から照射されるビームは、帯が左右に広がった正規分布状に近似した丸状や楕円状の質分布となり、例えばレーザービームの場合、通常、感光体上で走査方向あるいは副走査方向の一方あるいは両者が20〜100μmという極めて小さい円状あるいは楕円状である。

【0161】又、上記画像形成装置は、感光体4と、帯電器5、現像器6、クリーニング器11あるいは転写器7等の少なくとも一つを含むプロセスカートリッジを格納する形態にすることもできる。

【0162】本発明のトナーを使用して行われる画像形成方法において、好適な定着方式としては熱ロール定着方式を挙げることができる。

【0163】図2は、熱ロール定着方式による定着装置の一例を示す断面図である。

【0164】この定着装置は、線状ヒーターからなる熱源103を内部に有する上ローラー101と、シリコーンゴム等で形成された下ローラー102とから構成されている。8は画像支持体（転写紙）である。

【0165】上ローラー101は、金属シリンダーの表面に樹脂被覆層105が形成されてなる。金属シリンダーの構成材料としては鉄やアルミニウムを挙げることができ、樹脂被覆層の構成材料としては、デトラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレン-フルオロアルコキシビニルエーテル共重合体類等を挙げることができ。

【0166】熱源103により、上ローラー101の表面温度は120〜200℃程度に加熱される。定着部においては、上ローラー101と下ローラー102との間に圧力を加えて、当該下ローラー102を變形させることによりニップを形成する。ニップ幅としては通常1〜10mmであり、好ましくは1.5〜7mmである。ニップ幅が狭すぎる場合には熱を均一にトナーに付与する

ことができなくなり、定着のムラが発生する。一方、ニップ幅が広すぎる場合には樹脂の溶融が促進され、定着オフセットが過多となる問題が発生する。

【0167】なお、定着線速は40〜600mm/secが好ましい。

【0168】本発明において使用する定着装置には、必要に応じて定着剤のクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコーンオイルを定着部の上ローラーに供給する方式として、シリコーンオイルを含まないたパッド、ローラー、ウェッジ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。

【0169】シリコーンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコーン、ポリフェニル

(13)

23

メチルシリコーン、ポリジフェニルシリコーン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が好適に調整されねばならない。シリコーンオイルの塗布量は、0.1～10μg/cm²が好ましい。

[0170]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれに限定されない。なお、以下において「部」は「質量部」を意味する。

[0171] [着色剤分散液の調製] 純水1.6Lにドデシル硫酸ナトリウム9.2gを加え攪拌溶解した。この液に、攪拌下、リーガル330R（キヤボット社製カーボンブラック）200gを徐々に加え、ついで、サンデーグラインダー（媒体型分散機）を用いて、20時間連続分散した。分散後、大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定した結果、質量平均径で122nmであった。また、静置乾燥による質量法で測定した上記分散液の固形分濃度は16.6質量%であった。この分散液を「着色剤分散液」とする。

* 20

結晶性高分子	組成	溶解粘度 (融点+20℃) [dPa.s]	融点 [℃]
1	E G/琥珀酸	3400	55
2	1,6HD/セバシン酸	8000	90
			71
			65

[0175] EG：エチレンジグリコール

1, 6HD：1, 6-ヘキサジジオール

※ [0176]

※ [表2]

不溶性微粒子	商品名	メーカー	数平均一次粒径
1	SG-2000	日本タルク	0.3μm
2	R-805	日本アエロジル	12nm
3	NS #800	日東粉化工業	1.3μm
4	水酸化アルミニウム	和光純薬	0.5μm
5	エポノール	住友化学工業	1μm

[0177] SG-2000：タルク（板状結晶構造無機微粒子）

R-805：オクテチルトリメトキシシラン処理シリカ

NS #800：炭酸カルシウム（日東粉化工業社製）

エポノール：ヒドロキ安息香酸を原料とする主鎖型液晶ポリエステル（粉末により粒径1μmとした）

[0178]

[表3]

[0179] [着色剤分散液の調製]

- (1) ラテックスA1の調製：ステレン50.9、8g、n-ブチルアクリレート8.8、7g、メタクリル酸3、4.8g、t-ブチルメタクリレート2.1、8gに、上記表3に示す不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子1を160g添加し、攪拌しつつ85℃まで昇温し結晶性高分子粒子を溶解させて単量体溶液（結晶性高分子粒子を溶

(14)

25

解したラジカル重合性単量体溶液）を調製した。
[0180] ついで、純水2.7Lにドデシルベンゼンスルファオン酸ナトリウム1gを溶解させた水溶液をいれた温度計、冷却管、攪拌装置を有する5L四頭フラスコを85℃に加熱し、その温度条件下に前記単量体溶液を添加し、85℃に維持したまま超音波振動を付与し、前記単量体溶液を界面活性剤を含有する水溶液中に完全に乳化した。

[0181] その後、70℃に温度を下げ、攪拌下過硫酸アンモニウム7.5gを純水500mlに溶解させた水溶液を開始期溶液を添加し、窒素気流下70℃にて4時間反応させた。その後、冷却し、ポリアルターで真物を除去し、ラテックスA1を得た。

[0182] (2) ラテックスB1の調製：ステレン4.62、4g、n-ブチルアクリレート1.02g、メタクリル酸1.9g、t-ブチルメタクリレート0.6gに、上記表3に示す不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子1を14.5g添加し、攪拌しつつ85℃まで昇温し結晶性高分子粒子を溶解させて単量体溶液（結晶性高分子粒子を溶解したラジカル重合性単量体溶液）を調製した。

[0183] ついで、純水2.7Lにドデシルベンゼンスルファオン酸ナトリウム1.35gを溶解させた水溶液をいれた温度計、冷却管、攪拌装置を有する5L四頭フラスコを85℃に加熱し、その温度条件下に前記単量体溶液を添加し、85℃に維持したまま超音波振動を付与し、前記単量体溶液を界面活性剤を含有する水溶液中に完全に乳化した。

[0184] その後、70℃に温度を下げ、過硫酸アンモニウム1.35gを純水500mlに溶解させた水溶液を開始期溶液を滴下し、窒素気流下70℃にて4時間反応させた。その後、冷却し、ポリアルターで真物を除去し、ラテックスB1を得た。

[0185] (3) 塩析/融着工程：塩析剤としての塩化マグネシウム・6水和物28.5gとイオン交換水1000mlを入れ、攪拌溶解した。これを、塩化マグネシウム溶液Aとする。

[0186] 温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置、楕形バブルを付けた反応釜に、上記で作製したラテックスA1を1.0kgとラテックスB1を0.25kgと着色剤分散液1=160mlとイオン交換水0.9kgとを入れ攪拌した。ついで、この液を5N-水酸化ナトリウム水溶液でpH10に調整後、塩化マグネシウム水溶液Aを添加した。その後、昇温を開始し、液温度95℃±2℃にて、加熱攪拌し、粒径をコントロール・カウンタ-II（コーンタ社製）を用い測定し、粒径が約6.5μmになった時点で塩化ナトリウム80.6gを純水700mlに溶解した塩化ナトリウム水溶液を添加し内温を95℃に維持し6時間反応を行い、攪拌させた。

26

[0187] その後、30℃以下に冷却し攪拌を停止した。目録45μmの篩いで濾過し、この濾液を会合液1とする。ついで、遠心分離機を使用し、会合液1よりウェットケーキ状の着色粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。

[0188] 上記で洗浄を完了したウェットケーキ状の着色粒子を、40℃の温度で乾燥し、着色粒子を得た。この着色粒子を「着色粒子1」とする。この着色粒子1は、数平均粒径径が6.3μmであり、樹脂の分子量は数平均分子量が6,100、重量平均分子量が53,000であった。

[0189] 着色粒子合成例2

着色粒子合成例1の不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子1を不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子2に変えた以外は着色粒子合成例1と同様にして着色粒子2を得た。この着色粒子2は、体積平均粒径径が6.5μmであり、樹脂の分子量は数平均分子量が6,600、重量平均分子量が57,000であった。

[0190] 着色粒子合成例3

着色粒子合成例1の不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子1を不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子3に変えた以外は着色粒子合成例1と同様にして着色粒子3を得た。この着色粒子3は、体積平均粒径径が6.4μmであり、樹脂の分子量は数平均分子量が7,100、重量平均分子量が63,000であった。

[0191] 着色粒子合成例4

着色粒子合成例1の不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子1を不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子4に変えた以外は着色粒子合成例1と同様にして着色粒子4を得た。この着色粒子4は、体積平均粒径径が6.1μmであり、樹脂の分子量は数平均分子量が7,000、重量平均分子量が61,000であった。

[0192] 着色粒子合成例5

ラテックスA2の合成）攪拌装置、冷却管、温度センサーを装着した5Lの四頭フラスコにステレン50.9、8g、n-ブチルアクリレート8.8、7g、メタクリル酸3.4、8g、tert-ブチルメタクリレート2.1、8g、結晶性高分子粒子1を160gおよび不溶性微粒子1を3.4g入れ、攪拌下80℃に維持し単量体溶液とした。

[0193] 次いで純水2.7Lにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム=1.0gを溶解した界面活性剤水溶液を同様80℃に維持し、攪拌を行いつつ前記単量体溶液を添加し、超音波振動を付与し単量体溶液を界面活性剤水溶液中に完全に乳化した。

[0194] これを攪拌装置、窒素導入管、冷却管及び温度センサーを装着した反応釜に入れ攪拌を行いつつ窒素気流下70℃に維持した。こへ過硫酸アンモニウム=7.5gを純水500mlに溶解した重合開始剤水溶液を添加し、内温を70℃に維持し4時間重合を

60

(15)

27

行った。この後内温を30℃以下に希却し、内容物をボールフルッターで濾過を行いラテックスA2を得た。
[0196] (ラテックスB2の合成) 攪拌装置、冷却管及び温度センサーを装着した5Lの四閃コルベンスチレン46.2、4g、n-ブチルアクリレート15.2g、メタクリル酸19g、tert-ドデシルメルカプトラン0.6g、結晶性高分子を1.45g、不溶性微粒子1を2.9g入れ、攪拌を行いつつ80℃に昇温し単量体溶液を調製した。

[0196] 更にドデシルベンゼン系スルホノ酸ナトリウム1.35gを純水2.7Lに溶解した界面活性剤水溶液を攪拌しつつ80℃に昇温し、前記単量体溶液を添加すると共に超音波振動を付与し出量体溶液を完全に乳化を行った。

[0197] この乳化液を攪拌装置、冷却管、真空導入管及び温度センサーを装着した重合釜に入れ、攪拌を行いつつ真空気流下内温70℃に調整し過硫酸アンモニウム1.35gを純水500mlに溶解した重合開始剤水溶液を添加し、内温を70℃に維持しつつ4時間重合を行った。この後、30℃以下で内温を上げ、ボールフルッターで異物を除去し、ラテックスB2とした。

[0198] (着色粒子5の合成) 攪拌装置、冷却管及び温度センサーを装着した5Lの反応釜にラテックスA2=1000g、ラテックスB2=250g、純水1000mlを入れ攪拌混合し5N-水酸化ナトリウム水溶液を用いpH=10に調整した。更に攪拌下、塩化マグネシウム・6水和物=28.5gを純水1000mlに溶解した塩化マグネシウム水溶液をこれに加え、内温を95℃まで昇温し、そのまま内温を維持した。この反応液の粘度をコールドカーカウンタ-II (コールター社製)を用い測定し約6.5μmになった時点で、塩化ナトリウム=80.5gを純水=700mlに溶解した塩化ナトリウム水溶液を添加し、内温を95℃に維持し6時間反応を行い、脱着を進行させた。その後、内温を30℃以下に希却し反応を停止した。この会合液を目置き35μmの篩を用い異物を除去した後、会合液を遠心分離器を用い濾過を行い着色粒子のウェットケーキを得た。この着色粒子を純水で洗浄、濾過を繰り返した後、ウェットケーキを40℃以下で乾燥を行い着色粒子を得た。この着色粒子を着色粒子5とする。この着色粒子5の体積平均粒径は6.2μmであった。数平均分子量6,000、重量平均分子量は51,000であった。

[0199] 着色粒子合成例6

着色粒子合成例1の不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子1を不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子5に変えた以外は着色粒子合成例1と同様にして着色粒子6を得た。

[0200] この着色粒子6の体積平均粒径は6.6μmであった。数平均分子量6,700、重量平均分子量は59,000であった。

[0201] 着色粒子合成例7

28

着色粒子合成例1の不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子1を不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子6に変えた以外は着色粒子合成例1と同様にして着色粒子7を得た。
[0202] この着色粒子7の体積平均粒径は6.3μmであった。数平均分子量6,000、重量平均分子量は52,000であった。

[0203] 着色粒子合成例8

着色粒子合成例5のラテックスA2の合成例の結晶性高分子粒子1を結晶性高分子粒子2に不溶性微粒子1を不溶性微粒子5とし、不溶性微粒子5の添加量を8gとし、不溶性微粒子2を含むラテックスA3を得た。

[0204] 又、同様にラテックスB2の合成例の結晶性高分子粒子1を結晶性高分子粒子2に不溶性微粒子2を不溶性微粒子5とし、不溶性微粒子5の添加量を7.25gとした以外はラテックスB2と同様にして、不溶性微粒子含有結晶性高分子粒子7を含むラテックスB3を得た。

[0205] 着色粒子合成例5のラテックスA2をA3にして、B2をB3に変えた以外は着色粒子合成例5と同様に着色粒子8を得た。この着色粒子8は、体積平均粒径は6.6μmであった。数平均分子量6,800、重量平均分子量は60,000であった。

[0206] 比較着色粒子合成例1

着色粒子合成例5の不溶性微粒子1を添加しない以外は着色粒子合成例5と同様に着色粒子1を得た。この比較着色粒子1の体積平均粒径は6.7μmであった。数平均分子量6,200、重量平均分子量は55,000であった。

[0207] 比較着色粒子合成例2

比較着色粒子合成例1の結晶性高分子粒子1を結晶性高分子粒子2に変えた以外は比較着色粒子1の合成と同様に着色粒子2を得た。この比較着色粒子2の体積平均粒径は6.4μmであった。数平均分子量6,500、重量平均分子量は58,000であった。

[0208] この着色粒子1～8と比較着色粒子1、2の各々に疎水性シリカ (疎水化度=65、数平均一次粒子径=12nm)を1.0質量%添加してトナーを得た。これを「トナー1」～「トナー8」、「比較トナー1」及び「比較トナー2」とする。

[0209] トナー1～8と各々と比較トナー1、2をシリコーン樹脂を被覆した体積平均粒径60μmのフエライトキャリアとを混合してトナー濃度が6%の現像剤を調製した。これらをトナーに対応して、「現像剤1」～「現像剤8」、「比較現像剤1」及び「比較現像剤2」とする。

[0210] [英写テスト] 現像剤1～8と比較現像剤1、2の各々を使用し、コニカ社製デジタル複写機Ricoh 7060を用いた英写テストを実施することにより、露光セセット性 (定露オフセット発生温度) およ

(16)

29

び定着性 (ハーフトーン定着率) を評価した。
[0211] 結果を下記表4に示す。
[0212] なお、現像条件は下記のとおりである。
[0213] (現像条件)

- ・感光体：積層型有機感光体
- ・DCバイアス：-500V
- ・Dsd (感光体と現像スリブ間距離)：600μm
- ・現像剤層規制：磁性H-Cut方式
- ・現像剤層厚：700μm
- ・現像スリブ径：40mm

定着装置は、圧接方式の加熱定着装置を採用した。定着装置の構成および定着条件は下記のとおりである。

[0214] (定着装置) テトラフルオロエチレンパーフルオロアクリル共重合物 (PFA) で表面を被覆した直径30mmのヒーターを中央部に内蔵した円柱状の鉄を上ローラーとして有し、テトラフルオロエチレンパーフルオロアクリル共重合物で表面を被覆したシリコンゴムで構成された直径30mmの下ローラーを有している。線圧は8N/cmに設定され、ニップの幅は4.3mmとした。

[0215] (定着条件) この定着装置を使用して、印字の線速を250mm/secに設定した。なお、定着装置のクリーニング機構としてポリジフェニルシリコーンを含浸したウェットアップ方式の供給方式を使用した。定着の温度は上ローラーの表面温度で制御し、185℃の設定温度とした。なお、シリコーンオイルの塗布量は、0.8μg/cm²とした。

[0216] [評価方法]

(1) 定露オフセット発生温度：加熱ローラーの表面温*

[表4]

現像剤	定露オフセット 発生温度[℃]	ハーフトーン 定着率[%]	凝集率 [%]
現像剤1	発生せず	92	0.5
現像剤2	発生せず	91	0.3
現像剤3	発生せず	95	0.5
現像剤4	発生せず	97	0.9
現像剤5	発生せず	90	0.8
現像剤6	発生せず	93	0.7
現像剤7	発生せず	91	0.9
現像剤8	発生せず	92	0.7
比較現像剤1	170	53	13.6
比較現像剤2	160	41	15.9

[0220] 本発明内の現像剤1～8は、各性能とも優れた特性を持つことが明らかであるが、比較現像剤1、2は何れも十分な特性ではないことがわかる。

[0221]

[発明の効果] 本発明により、定着可能温度域が広く、定着性が良好で、保存時或いは使用時に劣化の少ない静電荷像現像用トナーとその製造方法及びそれを用いた画像形成方法を提供することが出来る。

[図面の簡単な説明]

30

* 度 (センチター値) を150～210℃の範囲で5℃刻みで変化させ、それぞれの表面温度の際に、搬送方向に対して垂直方向に5mm幅のベタ黒帯状画像を有するA4画像を繰送りで搬送定着した後に、搬送方向に対して垂直に5mm幅のベタ黒帯状画像と20mm幅のハーフトーン画像を有するA4画像を繰送りで搬送し、定露オフセットに起因する画像汚れが発生したときの温度を測定した。結果を下記表4に示す。

[0217] (2) ハーフトーン定着率：加熱ローラーの表面温度 (センチター値) を170℃に固定したときの上記ハーフトーン画像の定着率を測定した。定着率は、定着画像を「オラシ布」を巻いた質量1kgのおもりで繰った前後の画像濃度から、下記式によって算出した。結果を下記表4に示す。

[0218] 定着率= [(繰り後の画像濃度) / (繰り前の画像濃度)] × 100

(3) 保存安定性 (凝集率)：得られたトナー20gをサンプル管に入れ、蓋をしない状態で50℃/55%RH環境下に、24時間放置した。ついで、400メッシュの篩にて処理を行い、篩い上の残留量を測定した。下記に初期サンプル量と篩い上で回収されたトナーの量との比を求め、凝集率とした。この凝集率が5質量%を超えると、長期に使用した場合、特に高温高湿環境下で現像器内等の攪拌のストレスの影響を受け、トナーが顆粒状に固まる現象が起こりやすく、露部の場合には現像剤層に微細部材などへの凝集体のつまりが起こり、いわゆる白点等の画像欠陥が発生する原因となってしまう。

[0219]

[図1]

[図1] 本発明に用いる画像形成装置の構成断面図。
[図2] 本発明に用いる定着器の一例を示す断面図。
[符号の説明]

- 1 半導体レーザ光源
- 2 ポリゴンミラー
- 3 fθレンズ
- 4 感光体
- 5 帯電器
- 6 現像器

(17)

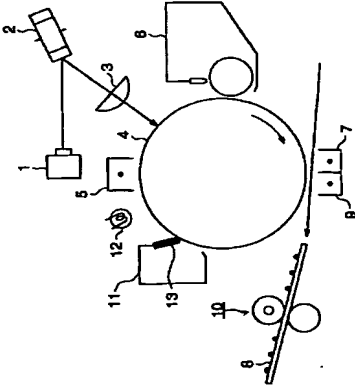
31

- 7 転写器
- 8 画像支持体
- 9 分断極
- 10 定着器
- 11 クリーニング器

32

- 12 帯電前露光 (PCL)
- 13 クリーニングブレード
- 101 上ローラー
- 102 下ローラー
- 103 熱源

【図1】



【図2】

